

PCT/JP2004/010683

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

21. 7. 2004

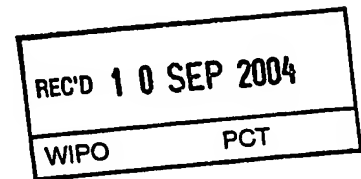
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 3 年 7 月 2 2 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 2 7 7 8 0 8  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 3 - 2 7 7 8 0 8 ]

出 願 人  
Applicant(s): 東邦化成株式会社

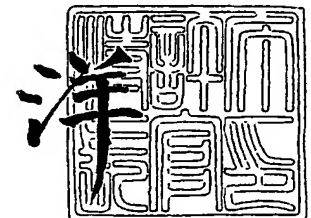


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 8 月 2 6 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 7 6 4 3 0

【書類名】 特許願  
【整理番号】 R8336  
【提出日】 平成15年 7月22日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 H04R 19/01  
【発明者】  
    【住所又は居所】 奈良県大和郡山市今国府町 6 番 2 号 東邦化成株式会社内  
    【氏名】 川戸 進  
【発明者】  
    【住所又は居所】 奈良県大和郡山市今国府町 6 番 2 号 東邦化成株式会社内  
    【氏名】 太田 喜律  
【特許出願人】  
    【識別番号】 390005050  
    【氏名又は名称】 東邦化成株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 110000040  
    【氏名又は名称】 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ  
    【代表者】 池内 寛幸  
    【電話番号】 06-6135-6051  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 139757  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

フッ素樹脂を含む耐熱性エレクトレット用材料であって、前記フッ素樹脂が、変性ポリテトラフルオロエチレンであることを特徴とする耐熱性エレクトレット用材料。

**【請求項 2】**

前記変性ポリテトラフルオロエチレンが、テトラフルオロエチレン 99.0～99.999モル%と、パーフルオロビニルエーテル 1.0～0.001モル%とを共重合して得られる共重合体である請求項 1 に記載の耐熱性エレクトレット用材料。

**【請求項 3】**

前記耐熱性エレクトレット用材料は、その誘電率が 2.1 以下、その体積抵抗率が  $1.0 \times 10^{18} \Omega \text{cm}$  以上である請求項 1 または 2 に記載の耐熱性エレクトレット用材料。

**【請求項 4】**

金属部材の表面に、請求項 1～3 のいずれかに記載の耐熱性エレクトレット用材料を配置したことを特徴とする耐熱性エレクトレット。

**【請求項 5】**

前記金属部材が、黄銅、アルミニウム、ステンレス鋼、銅、チタン、洋白、リン青銅、それらの合金、それらがメッキされた金属およびそれらが蒸着された金属から選ばれた少なくとも 1 つから形成されている請求項 4 に記載の耐熱性エレクトレット。

**【請求項 6】**

前記金属部材が、金属板である請求項 4 または 5 に記載の耐熱性エレクトレット。

**【請求項 7】**

金属部材の表面に、請求項 1～3 のいずれかに記載の耐熱性エレクトレット用材料からなるフィルムを貼り合わせることを特徴とする耐熱性エレクトレットの製造方法。

**【請求項 8】**

金属部材の表面に、請求項 1～3 のいずれかに記載の耐熱性エレクトレット用材料をコーティングすることを特徴とする耐熱性エレクトレットの製造方法。

**【請求項 9】**

前記金属部材が、金属板である請求項 7 または 8 に記載の耐熱性エレクトレットの製造方法。

**【請求項 10】**

請求項 4～6 のいずれかに記載の耐熱性エレクトレットを備えたことを特徴とする静電型音響センサー。

**【書類名】明細書**

**【発明の名称】耐熱性エレクトレット用材料、それを用いた耐熱性エレクトレットおよびその製造方法、並びに静電型音響センサー**

**【技術分野】****【0001】**

本発明は、イヤホン、ヘッドホンまたはマイクロホン等に使用されるエレクトレット用材料、それを用いたエレクトレットおよびその製造方法、並びに静電型音響センサーに関する。

**【背景技術】****【0002】**

従来よりイヤホン、ヘッドホンまたはマイクロホン等に使用されるエレクトレットとしては、金属シートにエレクトレットを構成しうる熱可塑性樹脂フィルムをラミネートし、この樹脂をエレクトレット化する方法が提案されている（特許文献1参照。）。

**【0003】**

また、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）の微粒子が分散された有機溶媒を金属板に塗布して薄膜を形成し、その薄膜をエレクトレット化する方法（特許文献2参照。）、また金属板にFEPの微粒子が分散されたスプレー液を噴霧した後、焼成してエレクトレット化する方法（特許文献3参照。）等も提案されている。

**【特許文献1】**特開昭64-44010号公報

**【特許文献2】**特開平11-150795号公報

**【特許文献3】**特開2000-115895号公報

**【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0004】**

しかし、従来のエレクトレットを用いてマイクロホン等を製造する際にフロー装置やリフロー装置による半田付けを行うと、半田付けの際の高温によりエレクトレットの機能が低下するという問題があった。特に最近では鉛フリー半田が多用されるにともない、半田付け時の温度がさらに高温の260℃程度となり、エレクトレットの機能自体が喪失するという大きな問題が生じるおそれがある。

**【0005】**

本発明は、耐熱性が高いエレクトレット用材料、それを用いた耐熱性エレクトレットおよびその製造方法、並びに静電型音響センサーを提供する。

**【課題を解決するための手段】****【0006】**

本発明は、フッ素樹脂を含む耐熱性エレクトレット用材料であって、前記フッ素樹脂が、変性ポリテトラフルオロエチレンであることを特徴とする耐熱性エレクトレット用材料を提供する。

**【0007】**

また、本発明は、金属部材の表面に、上記耐熱性エレクトレット用材料を配置したことを特徴とする耐熱性エレクトレットを提供する。

**【0008】**

また、本発明は、金属部材の表面に、上記耐熱性エレクトレット用材料からなるフィルムを貼り合わせることを特徴とする耐熱性エレクトレットの製造方法を提供する。

**【0009】**

また、本発明は、金属部材の表面に、上記耐熱性エレクトレット用材料をコーティングすることを特徴とする耐熱性エレクトレットの製造方法を提供する。

**【0010】**

また、本発明は、上記耐熱性エレクトレットを備えたことを特徴とする静電型音響センサーを提供する。

## 【発明の効果】

## 【0011】

一般にフッ素樹脂は耐熱性が高い樹脂であり、さらに変性ポリテトラフルオロエチレンをエレクトレット用材料に用いることにより、高温時におけるエレクトレットの表面電位の低下を抑制して、高温での電荷保持性能が高いエレクトレットを提供できる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0012】

本発明の耐熱性エレクトレット用材料の一例は、フッ素樹脂を含む耐熱性エレクトレット用材料であって、上記フッ素樹脂が、変性ポリテトラフルオロエチレン（変性PTFE）であることを特徴とする。

## 【0013】

エレクトレットの高温での電荷保持性能を高めるためには、エレクトレット用材料の融点付近まで、電荷のトラップ部位が保持されることが必要である。具体的なトラップ部位としては、エレクトレット用材料を構成するフッ素樹脂の結晶内部の結晶欠陥、および結晶部と非晶部との界面が考えられる。純粋なポリテトラフルオロエチレン（ホモPTFE）は、成形加工時にボイドが発生しやすく、そのボイドにより高温時に応力が緩和され、結晶の流動が起こりやすい。その結果、電荷のトラップ部位（例えば、結晶部と非晶部との界面）が破壊され、電荷保持性能が低下する。また、ホモPTFEは、その化学構造として側鎖を持たないため、結晶欠陥が生じにくい。これに対して、変性PTFEは、成形加工時のボイドの発生も少なく、またその化学構造として側鎖を有するため、高温でも電荷のトラップ部位が保持され、高温での電荷保持性能が高い。

## 【0014】

また、エレクトレット用材料としてフッ素樹脂を用いることにより、製品表面に防汚性、耐薬品性、撥水性、耐候性等の優れた機能を付与でき、エレクトレットのフレキシビリティが損なわれず、また、エレクトレットのエンボス加工なども比較的容易に出来る。なお、変性PTFEの融点（約324℃）は、代表的なフッ素樹脂であるホモPTFEの融点（約330℃）とほぼ同じである。これにより、加工温度が300℃程度になるMEMS（Micro Electro Mechanical Systems）技術を用いてマイクロホン等を製造できる。

## 【0015】

また、上記変性PTFEは、テトラフルオロエチレン99.0～99.999モル%と、パーフルオロビニルエーテル1.0～0.001モル%とを共重合して得られる共重合体であることが好ましい。また、上記変性PTFEは、テトラフルオロエチレン99.5～99.99モル%と、パーフルオロビニルエーテル0.5～0.01モル%とを共重合して得られる共重合体であることがより好ましい。テトラフルオロエチレンにパーフルオロビニルエーテルを上記範囲内で共重合させることにより、PTFEのベース結晶にパーフルオロビニルエーテルが部分的に歪み（結晶欠陥）を生じさせ、その歪の部分に電荷を保持させやすくなるからである。

## 【0016】

パーフルオロビニルエーテルが0.001モル%を下回ると上記ホモPTFEと同様の問題が生じ、1.0モル%を超えると融点が低下して高温時に結晶の流動が起こりやすくなり、電荷のトラップ部位（例えば、結晶部と非晶部との界面）が破壊され、電荷保持性能が低下する。

## 【0017】

また、上記耐熱性エレクトレット用材料は、その誘電率が2.1以下であり、その体積抵抗率が $1.0 \times 10^{18} \Omega \text{cm}$ 以上であることが好ましい。なお、誘電率の下限値は、空気の誘電率=1に近いほど好ましい。

## 【0018】

また、本発明の耐熱性エレクトレットの一例は、金属部材の表面に、上記耐熱性エレクトレット用材料を配置したことを特徴とする。これにより、耐熱性が高いエレクトレット

を提供できる。金属部材としては、例えば、金属板、金属シート等を使用できる。

【0019】

上記耐熱性エレクトレット用材料の厚さは特に限定されないが、通常 $5 \sim 400 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 50 \mu\text{m}$ である。この範囲内であれば、エレクトレットの特性を維持しつつ、エレクトレットの薄型化、小型化が図れるからである。

【0020】

また、上記金属部材は、黄銅、アルミニウム、ステンレス鋼、銅、チタン、洋白、リン青銅、それらの合金、それらがメッキされた金属およびそれらが蒸着された金属から選ばれた少なくとも1つから形成されていることが好ましい。これらの金属は耐蝕性、電気伝導性、加工性の点で優れているからである。

【0021】

なお、上記金属部材の使用にあたっては、先ず油脂等の付着のないものを用い、さらには上記耐熱性エレクトレット用材料との接着性を良くするために下地処理を行うことが好ましい。下地処理は、例えば、陽極酸化、化成処理による皮膜の形成或いはカップリング剤の利用、その他接着性を改善する方法等が挙げられる。また、同様の目的で、上記耐熱性エレクトレット用材料の接着面にコロナ処理、スパッタリング処理、金属ナトリウム処理などを行うことが好ましい。

【0022】

また、本発明の耐熱性エレクトレットの製造方法の一例は、金属部材の表面に、上記耐熱性エレクトレット用材料からなるフィルムを貼り合わせることを特徴とする。金属部材としては、例えば、金属板、金属シート等を使用できる。即ち、例えば、変性PTFEからなるフィルムを準備し、加熱ロールおよび加熱源を有さないロールの一对からなる圧着ロールのうち、加熱ロール側に金属板を供給し、加熱源を有さないロール側に上記フィルムを供給しつつ、上記圧着ロールの間に上記金属板および上記フィルムを挿入し、上記金属板と上記フィルムとの接触時間を $1 \sim 3$ 秒、接触帯幅を $1 \sim 20 \text{mm}$ に制御し、上記金属板と上記フィルムとを熱圧着することができる。

【0023】

また、本発明の耐熱性エレクトレットの製造方法の他の一例は、金属部材の表面に、上記耐熱性エレクトレット用材料をコーティングすることを特徴とする。即ち、例えば、変性PTFEと溶剤とを含む樹脂組成物をスプレー等を用いて金属板にコーティングし、その樹脂組成物を焼成することにより、金属板の表面に変性PTFEを含む樹脂層を形成することができる。

【0024】

これらの方法により得られたエレクトレット用積層板は、所定の大きさに切断され、次にコロナ放電等により分極帯電された後、エージング処理が行われ、イヤホン、ヘッドホンまたはマイクロホン等に利用される。

【0025】

また、本発明の静電型音響センサーの一例は、上記耐熱性エレクトレットを備えたことを特徴とする。静電型音響センサーとしては、例えば、マイクロホン、イヤホン、ヘッドホン、補聴器、超音波センサー、加速度センサーなどが含まれる。

【実施例1】

【0026】

以下、実施例と比較例を用いて本発明をさらに詳細に説明する。

【0027】

(実施例1)

厚さ $25 \mu\text{m}$ の変性PTFEフィルムをエレクトレット用材料として準備した。この変性PTFEフィルムは、 $99.9$ モル%のテトラフルオロエチレンと、 $0.1$ モル%のパーフルオロプロピルビニルエーテルとを共重合させた共重合体からなる。この変性PTFEフィルムと、厚さ $0.2 \text{mm}$ の黄銅板とを加熱ロールを用いて熱圧着し、縦 $50 \text{cm}$ 、横 $20 \text{cm}$ の大きさに切断して実施例1のエレクトレットを作製した。熱圧着は、温度 $3$

40℃、圧力5 kgf/cm<sup>2</sup>で行った。

【0028】

図1は、本実施例で作製したエレクトレットの断面図である。本実施例のエレクトレット1は、変性PTFEからなるフィルム2と黄銅板3とが熱圧着されて形成されている。

【0029】

(比較例1)

日東電工社製の厚さ25 μmのホモPTFEフィルム“920-UL”をエレクトレット用材料として準備した。このPTFEフィルムと、厚さ0.2 mmの黄銅板とを加熱ロールを用いて熱圧着し、実施例1と同様の大きさに切断して比較例1のエレクトレットを作製した。熱圧着は、温度340℃、圧力5 kgf/cm<sup>2</sup>で行った。

【0030】

(比較例2)

ダイキン工業社製の目付量150 g/m<sup>2</sup>、厚さ120 μmのホモPTFE不織布をエレクトレット用材料として準備した。このPTFE不織布と、厚さ0.2 mmの黄銅板とを加熱ロールを用いて熱圧着し、実施例1と同様の大きさに切断して比較例2のエレクトレットを作製した。熱圧着は、温度360℃、圧力6 kgf/cm<sup>2</sup>で行った。

【0031】

(比較例3)

中興化成工業社製の厚さ25 μmのホモPTFEフィルム“MSF-100”をエレクトレット用材料として準備した。このPTFEフィルムと、厚さ0.2 mmの黄銅板とを加熱ロールを用いて熱圧着し、実施例1と同様の大きさに切断して比較例3のエレクトレットを作製した。熱圧着は、温度340℃、圧力5 kgf/cm<sup>2</sup>で行った。

【0032】

(比較例4)

ダイキン工業社製の厚さ25 μmのテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)フィルム“NF-0025”をエレクトレット用材料として準備した。このFEPフィルムと、厚さ0.2 mmの黄銅板とを加熱ロールを用いて熱圧着し、実施例1と同様の大きさに切断して比較例4のエレクトレットを作製した。熱圧着は、温度340℃、圧力5 kgf/cm<sup>2</sup>で行った。

【0033】

(比較例5)

ダイキン工業社製の厚さ25 μmのテトラフルオロエチレン(97モル%) -パーフルオロアルキルビニルエーテル(3モル%)共重合体(PFA)フィルム“AF-0025”をエレクトレット用材料として準備した。このPFAフィルムと、厚さ0.2 mmの黄銅板とを加熱ロールを用いて熱圧着し、実施例1と同様の大きさに切断して比較例5のエレクトレットを作製した。熱圧着は、温度340℃、圧力5 kgf/cm<sup>2</sup>で行った。

【0034】

(実施例2)

黄銅板に代えて、厚さ0.2 mmのステンレス鋼板を用いた以外は、実施例1と同様にして実施例2のエレクトレットを作製した。

【0035】

(比較例6)

黄銅板に代えて、厚さ0.2 mmのステンレス鋼板を用いた以外は、比較例1と同様にして比較例6のエレクトレットを作製した。

【0036】

(比較例7)

黄銅板に代えて、厚さ0.2 mmのステンレス鋼板を用いた以外は、比較例2と同様にして比較例7のエレクトレットを作製した。

【0037】

(比較例8)

黄銅板に代えて、厚さ0.2mmのステンレス鋼板を用いた以外は、比較例3と同様にして比較例8のエレクトレットを作製した。

【0038】

(比較例9)

黄銅板に代えて、厚さ0.2mmのステンレス鋼板を用いた以外は、比較例4と同様にして比較例9のエレクトレットを作製した。

【0039】

(比較例10)

黄銅板に代えて、厚さ0.2mmのステンレス鋼板を用いた以外は、比較例5と同様にして比較例10のエレクトレットを作製した。

【0040】

次に、これらの実施例1、2、比較例1～10のエレクトレットを用いて、熱圧着したエレクトレット用材料の厚さ、その表面粗さ、およびエレクトレットの表面電位残存率を測定した。

【0041】

エレクトレット用材料の厚さは、マイクロメーターを用いてエレクトレットの金属板以外の層厚さを測定して求めた。エレクトレット用材料の表面粗さは、小阪研究所製の表面粗さ計“SE-3500”を用いて測定した。

【0042】

また、エレクトレットの表面電位残存率は、次のようにして測定した。まず、マイナスのコロナ放電にて温度25℃で試料を分極処理し、その直後の表面電位をTrek社製の表面電位計“model 344”にて測定した。続いて、270℃または300℃にて10分間保持した後、その表面電位を同様に測定した。そして、エレクトレットを分極処理した直後の表面電位を基準(100%)として、270℃または300℃で10分間保持した後の表面電位をその相対値(%)として求めた。

【0043】

以上の測定の結果を表1に示す。また、図2には、実施例1および比較例1～5の表面電位残存率と温度との関係を示した。

【0044】

【表1】

	厚さ ( $\mu\text{m}$ )	表面粗さ				270℃で の残存率 (%)	300℃で の残存率 (%)
		Ra (横)	Ra (max)	Ra (縦)	Ra (max)		
実施例1	24	0.21	1.7	0.16	1.67	88	80
実施例2	24	0.25	1.97	0.21	1.72	78	39
比較例1	24	0.34	3.33	0.35	3.28	58	28
比較例2	120	5.92	36.42	4.91	33.77	87	58
比較例3	24	0.23	2.17	0.26	2.28	57	30
比較例4	23	0.51	4.17	0.4	2.78	13	1
比較例5	23	0.46	2.78	0.58	3.14	0	0
比較例6	24	0.32	3.16	0.34	3.6	42	18
比較例7	120	6.93	46.61	6.69	55.81	72	60
比較例8	24	0.2	1.58	0.2	1.63	53	33
比較例9	23	0.5	3.71	0.44	3.19	8	1
比較例10	23	0.54	4.49	0.57	3.76	0	0

表1から明らかなように、実施例1の表面電位残存率は、比較例1～5の全てに比べて高いことが分かる。また、実施例2の表面電位残存率は、比較例6～10の全てに比べて高いことが分かる。なお、エレクトレット用材料の厚さを25 $\mu\text{m}$ 以下にしても、表面電位残存率にはあまり影響しなかった。

【0045】

また、実施例1および実施例2では、平面粗さRa(横)と平面粗さRa(縦)とがい



ずれも  $0.5\ \mu\text{m}$  以下となり、エレクトレットをマイクロホン等に使用しても振動板の動作を妨げない。

【0046】

なお、比較例 2 および比較例 7 では、残存率はある程度高くなったものの、表面粗さが  $0.5\ \mu\text{m}$  を大きく上回っており、マイクロホン等には適さない。

【0047】

上記実施例では、エレクトレット用材料として変性 PTFE のフィルムを用いたが、変性 PTFE の塗料（ディスパージョン）を金属部材にコーティングすることもできる。また、ホモ PTFE の塗料に、核剤、阻害剤となる低分子フッ素化合物、無機物等の添加剤を加えることもできる。融点の観点から考えると、ホモ PTFE を主体とした塗料に、パーフルオロアルキルビニルエーテルを添加するのが好ましい。これにより、エレクトレット用材料の球晶の界面および結晶欠陥が増加することにより、高温での電荷保持性能を高めることができる。

【産業上の利用可能性】

【0048】

耐熱性エレクトレット用材料に変性 PTFE を用いることにより、耐熱性の高いエレクトレットおよびそれを用いた各種の静電型音響センサーを提供でき、その工業的価値は大である。

【図面の簡単な説明】

【0049】

【図 1】 実施例 1 で作製したエレクトレットの断面図である。

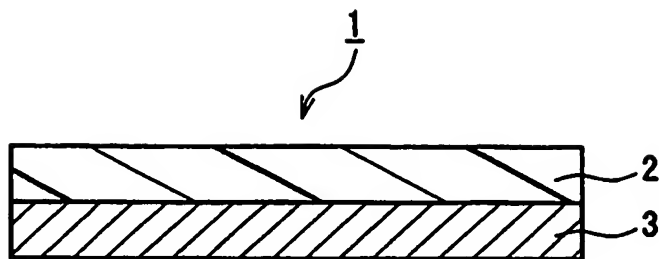
【図 2】 エレクトレットの表面電位残存率と温度との関係を示す図である。

【符号の説明】

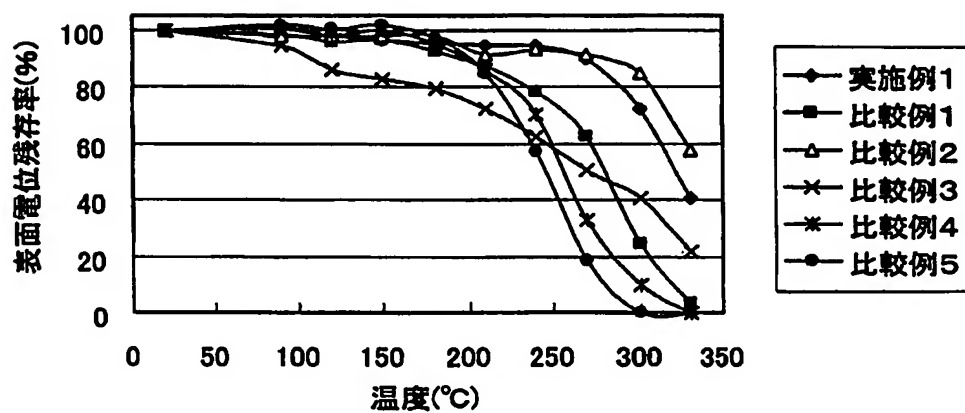
【0050】

- 1 エレクトレット
- 2 フィルム
- 3 黄銅板

【書類名】 図面  
【図 1】



【図 2】



**【書類名】 要約書****【要約】**

**【課題】** 耐熱性が高いエレクトレット用材料、それを用いた耐熱性エレクトレットおよびその製造方法、並びに静電型音響センサーを提供する。

**【解決手段】** フッ素樹脂を含むフィルム 2 であって、上記フッ素樹脂が、変性ポリテトラフルオロエチレンである耐熱性エレクトレット用材料を準備し、その耐熱性エレクトレット用材料を黄銅板 3 の表面に貼り付ける。また、上記変性ポリテトラフルオロエチレンは、テトラフルオロエチレン 99.0～99.999 モル%と、パーフルオロビニルエーテル 1.0～0.001 モル%とを共重合して得られる共重合体であることが好ましい。

**【選択図】** 図 1

特願 2003-277808

出願人履歴情報

識別番号

[390005050]

1. 変更年月日

1990年10月11日

[変更理由]

新規登録

住所

奈良県大和郡山市今国府町6番2号

氏名

東邦化成株式会社